

特開平10-277144

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
A 6 1 L 29/00		A 6 1 L 29/00	Z
33/00		33/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平9-99835	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成9年(1997)4月2日	(72)発明者	川端 隆司 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72)発明者	浅野 吉信 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72)発明者	熊井 裕司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 ゼオンメディカル株式会社研究所内
		(74)代理人	弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 表面潤滑化医療用具

(57)【要約】

【課題】優れた表面潤滑性を持続し、カテーテルなどとして好適に使用することができる表面潤滑化医療用具を提供する。

【解決手段】医療用具材料の表面又は表面近傍に半導体型の光触媒を保持せしめ、表面を修飾するための修飾材の存在下に好適には波長400nm以下の紫外線を照射し、修飾材を医療用具材料の表面に結合させ、表面を潤滑化することを特徴とする表面潤滑化医療用具。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】医療用具材料の表面又は表面近傍に半導体型の光触媒を保持せしめ、表面を修飾するための修飾材の存在下に紫外線を照射し、修飾材を医療用具材料の表面に結合させ、表面を潤滑化した表面潤滑化医療用具。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面潤滑化医療用具に関する。さらに詳しくは、本発明は、優れた表面潤滑性を持続し、カテーテルなどとして好適に使用することができる表面潤滑化医療用具に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】検査や治療を目的として、多様な医療用具が広く用いられるようになってきている。例えば、血管の狭窄に由来する疾病に対しては、従来の手術に代わって、バルーン拡張カテーテルによって簡便に処置、回復させる、いわゆる経皮経管冠動脈拡張術（PTCA）カテーテルや、動脈瘤などを固めるために、いわゆるマイクロカテーテルが頻繁に用いられている。医師の技術が向上するとともに、より早く、より簡単かつ確実に、従来は処置できなかったような、より末梢の病変をも処置したいという要望が強くなった。このため、医療用具についても、従来は予想されなかったような性能を有する製品が求められるようになった。経皮経管冠動脈拡張術においては、バルーン拡張カテーテルを血管の狭窄部まで押し込み、狭窄部を拡張し、血流を再通する。カテーテルの狭窄部への入りやすさ、すなわち狭窄通過性は、バルーン拡張カテーテルのプロファイル（投影断面積）やカテーテルの腰の強さ（ブッシュビリティ）にも依存するが、カテーテル表面の潤滑性にも大きく依存することが経験的に知られている。カテーテルなどの医療用具は、シースなどに挿入するときには水の無い状態での潤滑性が要求され、体内に挿入するときには水の存在する状態で潤滑性が要求される。医療用具の表面に潤滑性を付与するために、さまざまな技術が採用されている。例えば、医療用具の表面にシリコンオイルなどの有機潤滑剤を塗布し、医療用具表面を潤滑化する方法は最も簡単であるが、潤滑性が持続しがたい。医療用具表面に、コロナ放電やプラズマ照射下で、有機潤滑剤を反応させて表面を修飾し、潤滑化する方法は、簡便でよい方法ではあるが、水中での潤滑性が不十分である。材料表面に、化学的に親水化材料を反応させて表面修飾し、親水潤滑化する方法は、製品化してからは処理しにくいという問題がある。また、材料表面に、コロナ放電やプラズマ照射下で、ラジカル重合性不飽和モノマーを反応させて表面修飾し、親水潤滑化する方法は、特別な装置を必要とし、製品化してから処理しにくいという問題がある。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた表面

潤滑性を持続し、カテーテルなどとして好適に使用することができる表面潤滑化医療用具を提供することを目的としてなされたものである。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、医療用具材料の表面に半導体型の光触媒を保持せしめ、修飾材の存在下に紫外線を照射することにより、修飾材が材料の表面に化学的に結合し、持続性のある潤滑性を付与し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（1）医療用具材料の表面又は表面近傍に半導体型の光触媒を保持せしめ、表面を修飾するための修飾材の存在下に紫外線を照射し、修飾材を医療用具材料の表面に結合させ、表面を潤滑化した表面潤滑化医療用具、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、（2）半導体型の光触媒が、酸化チタンである第（1）項記載の表面潤滑化医療用具、（3）酸化チタンが、アナターゼ型を主要成分とし、粒子径が100nm以下である第（2）項記載の表面潤滑化医療用具、（4）修飾材が、ラジカル反応性化合物である第（1）項記載の表面潤滑化医療用具、（5）ラジカル反応性化合物が、親水性不飽和モノマーである第（4）項記載の表面潤滑化医療用具、（6）修飾材が、潤滑油である第（1）項記載の表面潤滑化医療用具、及び、（7）潤滑油が、シリコンオイルである第（6）項記載の表面潤滑化医療用具、を挙げることができる。

##### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の表面潤滑化医療用具は、医療用具材料の表面又は表面近傍に半導体型の光触媒を保持せしめ、表面を修飾するための修飾材の存在下に特定波長の紫外線を照射し、修飾材を医療用具材料の表面に結合させ、表面を潤滑化するものである。本発明において、医療用具に用いる材料には特に制限はなく、従来より医療用具に用いられている材料をそのまま使用することができる。このような材料としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、PFA、ETFEなどのフッ素樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、合成ゴム、天然ゴムなどのほか、これらのブレンド物や多層体などを挙げることができる。本発明に用いる半導体型の光触媒には特に制限はなく、電気的性質が半導体領域であって、光を吸収して励起状態となり、電子と正孔を放出する化合物を使用することができる。このような光触媒としては、例えば、GaP、ZrO<sub>2</sub>、Si、CdS、KTAO<sub>3</sub>、KTA<sub>0.77</sub>Nb<sub>0.23</sub>O<sub>3</sub>、CdSe、SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>などを挙げることができる。これらの中で、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）は、価電子帯の上端と、伝導帯の下端が適当な電位を有し、バンドギャップが約3eVで、波長400nm以下の紫外線

により効果的に励起されるので、特に好適に使用することができ。

【0006】本発明において、酸化チタンとしては、ルチル型酸化チタンよりもアナターゼ型酸化チタンを主要成分とするものを使用することが好ましい。ルチル型酸化チタンのバンドギャップが3.0 eVであるのに対して、アナターゼ型酸化チタンは、バンドギャップが3.2 eVであって、ルチル型酸化チタンよりも伝導帯の位置が0.2 eV高く、光活性の点においてより優れている。本発明において、使用する酸化チタンの粒子径は100 nm以下であることが好ましい。酸化チタンの粒子径が100 nm以下であれば、医療用具材料の表面又は表面近傍に保持された酸化チタン粒子の表面積が大きく、効率的に紫外線を吸収して、修飾材の反応を円滑に進めることができる。アナターゼ型を主要成分とし、粒子径が100 nm以下である酸化チタンがゾルの状態で市販されているので、市販品を利用することができる。このような市販品としては、例えば、STSシリーズ〔石原産業(株)〕、タイノック〔多木化学(株)〕、チタニアルロンCBS〔堺化学(株)〕などを挙げることができる。酸化チタンを医療用具材料の表面又は表面近傍に保持させる方法には特に制限はなく、例えば、市販されている低温乾燥型のゾルをコーティングすることができ、あるいは、医療用具材料の成形加工前に酸化チタンを原料樹脂ベレットに混練しておき、二相押出工程などにより、医療用具材料の表面又は表面近傍に酸化チタンを保持させることができる。医療用具材料の表面又は表面近傍に保持させる酸化チタンの膜厚には特に制限はないが、通常は1  $\mu$ m程度の膜厚で、光触媒として十分な性能を発揮する。

【0007】本発明においては、半導体型の光触媒を表面又は表面近傍に保持せしめた医療用具材料に、表面を修飾するための修飾材の存在下に好ましくは波長400 nm以下の紫外線を照射する。表面を修飾するための修飾材には特に制限はなく、医療用具について所望する表面潤滑性に応じて適宜選択することができる。例えば、水の存在する状態で潤滑性を付与するためには、親水性の潤滑性修飾材を医療用具材料の表面に結合させることができ、水の無い状態で潤滑性を付与するためには、疎水性の潤滑性修飾材を表面に結合させることができる。本発明においては、修飾材としてラジカル反応性化合物を用いることができ、あるいは、修飾材として高分子材料を用いることができる。修飾材がラジカル反応性化合物である場合は、光触媒を表面又は表面近傍に保持せしめた医療用具材料に紫外線を照射することにより、医療用具材料の表面又は表面近傍においてラジカルを発生させ、ラジカル反応性化合物をラジカル重合することにより、医療用具材料の表面に修飾材のポリマーのコーティング層を形成する。修飾材が高分子材料である場合は、光触媒を表面又は表面近傍に保持せしめた医療

用具材料に紫外線を照射することにより、医療用具材料の表面又は表面近傍においてラジカルを発生させ、そのラジカルが高分子材料から水素などを引き抜いて高分子材料のラジカルとし、さらにこの高分子材料のラジカルが医療用具材料の表面又は表面近傍に発生したラジカルと再結合して、高分子材料が医療用具表面に化学結合により強固に結合する。このように表面修飾材としては、ラジカルによって原子の引き抜きや、不飽和結合の開裂によるラジカルの移動や、ラジカルとの再結合を起し得る化合物などを使用することができ、このような化合物としては、例えば、一SS—結合を有する化合物、一SH基を有する化合物、エポキシ基を有する化合物などを挙げることができる。

【0008】本発明においては、医療用具材料に水が存在する状態での潤滑性を付与するために、修飾材としてラジカル反応性を有する親水性不飽和モノマーを好適に使用することができる。このような親水性不飽和モノマーとしては、例えば、N-ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、2,2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、1,6-ビス(メタクリロイルオキシ-2-エトキシカルボニル)2,2,4,4-トリメチルヘキサ、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどを挙げることができる。本発明において、医療用具材料に水がない状態で潤滑性を付与するためには、修飾材としてラジカル反応性を有する疎水性不飽和化合物を使用することができる。このような疎水性不飽和化合物としては、例えば、アクリロキシプロピルシラン、メタクリロキシプロピルシラン、ビニルメチルシロコンゴムなどを挙げることができる。

【0009】本発明において、医療用具材料に水が存在する状態での潤滑性を付与するために、修飾材として親水性ポリマーを使用することができる。このような親水性ポリマーとしては、例えば、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリエチレンオキシド、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。本発明において、医療用具材料に水がない状態での潤滑性を付与するためには、修飾材

として潤滑油を好適に使用することができる。使用する潤滑油には特に制限はないが、シリコンオイルは安全上の問題が少なく、光触媒を用いるラジカル反応にはよって、医療用具材料の表面に強固に結合するので、特に好適に使用することができる。シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヘドロジェンシリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、長鎖アルキル変性シリコンオイルなどを挙げることができる。本発明において、好適には波長400nm以下の紫外線を照射する。照射する紫外線の波長が400nmを超えると、半導体型の光触媒を励起するためのエネルギーが十分に得られないおそれがある。本発明においては、紫外線照射は、制限された微量の酸素の存在下に行うことが好ましい。本発明において、医療用具材料の表面を修飾するための修飾材は、液体又は気体の状態で医療用具材料の表面と接触することが好ましい。本発明の医療用具は、表面が親水化又は潤滑化されているので、医療現場における使い勝手が良好である。

#### 【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例において、静摩擦係数測定機【HEIDON-10、新東科学(株)】を用い、ポリアミド膜を貼りつけたSUS板上をサンプルが滑り始める角度を測定して、表面潤滑性とした。

#### 実施例1

ナイロン11の押出成形により、太さ6Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するカテーテルを製作した。このカテーテルの表面に、酸化チタンゾル【ST-K03、石原産業(株)】をエタノールを用いて5重量%に希釈した液を塗付し、空温において24時間乾燥した。カテーテル表面に、厚さ約0.5μmの酸化チタンを含有する膜が形成された。このカテーテルを、N-ビニルピロリドンに浸漬したのち、雰囲気空素ガスにより置換したドライボックス中に入れ、紫外線ランプ【高圧水銀灯、HLR-400、60mW/cm<sup>2</sup>】を用いて紫外線を30分間照射した。そのまま1日間放置したのち、水洗、乾燥し、表面が親水化されたカテーテルを得た。このカテーテルを生理食塩水に浸漬したのち、表面潤滑性を測定した。表面潤滑性は、12°であった。

#### 比較例1

実施例1において押出成形により作製した、太さ6Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するナイロン11製のカテーテルを、実施例1と同様にして、生理食塩水に浸漬したのち表面潤滑性を測定した。表面潤滑性は、

23°であった。

#### 実施例2

硬度がJIS-80Aであるポリウレタン樹脂の押出成形により、太さ3Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するカテーテルを製作した。このカテーテルの表面に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン【分子量77,000、PETRACH SYSTEM INC.】/メチルトリアセトキシシラン/酸化チタン【ST-21、石原産業(株)】の重量比90/5/5のテトラヒドロフラン10重量%分散物を塗付し、常温において、24時間放置した。カテーテル表面に、厚さ約2μmの酸化チタンを含有する膜が形成された。このカテーテルを、N-ビニルピロリドンに浸漬したのち、雰囲気空素ガスにより置換したドライボックス中に入れ、紫外線ランプ【高圧水銀灯、HLR-400、60mW/cm<sup>2</sup>】を用いて紫外線を30分間照射した。そのまま1日間放置したのち、水洗、乾燥し、表面が親水化されたカテーテルを得た。このカテーテルを生理食塩水に浸漬したのち、表面潤滑性を測定した。表面潤滑性は、10°であった。

#### 比較例2

実施例2において押出成形により作製した、太さ3Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するポリウレタン樹脂製のカテーテルを、実施例2と同様にして、生理食塩水に浸漬したのち表面潤滑性を測定した。表面潤滑性は、35°であった。

#### 実施例3

硬度がJIS-80Aであるポリウレタン樹脂の押出成形により、太さ5Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するカテーテルを製作した。このカテーテルの表面に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン【分子量77,000、PETRACH SYSTEM INC.】/メチルトリアセトキシシラン/酸化チタン【ST-21、石原産業(株)】の重量比90/5/5のテトラヒドロフラン10重量%分散物を塗付し、常温において、24時間放置した。カテーテル表面に、厚さ約2μmの酸化チタンを含有する膜が形成された。このカテーテルをジメチルシリコンオイル【SH-200、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)】に浸漬したのち、雰囲気空素ガスにより置換したドライボックス中に入れ、紫外線ランプ【高圧水銀灯、HLR-400、60mW/cm<sup>2</sup>】を用いて紫外線を30分間照射した。そのまま1日間放置したのち、N-ヘキサンを用いて洗浄後、乾燥し、表面が潤滑化されたカテーテルを得た。このカテーテルの表面潤滑性は、10°であった。

#### 比較例3

実施例3において押出成形により作製した、太さ5Fで、ガイドワイヤー挿通用の内腔を有するポリウレタン樹脂製のカテーテルの表面潤滑性は、32°であった。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明の表面潤滑化医療用具は、半導体型の光触媒を利用して、修飾材を医療用具材料の表面にコーティングしたものであり、多様な修飾材の選定により、水の存在する状態で潤滑性を有するものとも、水の

ない状態で潤滑性を有するものともすることができる。本発明の表面潤滑化医療用具は、修飾材が医療用具材料の表面に化学結合により結び付いているので、剥落することがない。